Diethylamino/methylphosphonium-methylide und ihre Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexe

Diethylamino/methylphosphonium-methylides
and their Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) Complexes

H. Schmidbaur* und R. Pichl

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **40b**, 352–356 (1985); eingegangen am 27. November 1984

Ylides, Phosphorus Ylides, Zirconocene Complexes, Aminophosphonium Ylides

The diethylamino/methylphosphines $\text{Me}_n(\text{NEt}_2)_{3-n}\text{P}$ (**1a–c**) with $n = 0, 1$, or 2 have been synthesized from PCl_3 or MePCl_2 , respectively. Addition of methyl iodide gave the phosphonium salts $\text{Me}_n(\text{NEt}_2)_{4-n}\text{P}^+\text{I}^-$ (**2a–c**) with $n = 1, 2$, or 3 . These salts were converted into the corresponding ylides $\text{Me}_n(\text{NEt}_2)_{3-n}\text{P}=\text{CH}_2$ (**3a–c**) with $n = 0, 1$, or 2 . The products are reactive, colorless, distillable liquids, freely soluble in non-polar solvents. – $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ when treated with **3b** afforded two isomeric products with chelating or monodentate ylide coordination, respectively: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**4**) and $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrClCH}=\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{Me}$ (**5**). In an analogous reaction, **3a** gave a dinuclear complex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCP}(\text{NEt}_2)\text{Me}_2]_2$ (**6**) whereas no well-defined material could be obtained with the bulky trisamino ylide **3c**. All compounds were characterized by their ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra.

Phosphor-ylid-Komplexe von Metallen sind in jüngster Zeit mehrfach Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen, da sie bei zahlreichen Reaktionen von Yliden mit Metallverbindungen oder von Phosphan-Metallverbindungen mit C_1 -Substraten als wichtige Zwischenstufen oder Primärprodukte auftreten. Sowohl stöchiometrische als auch katalytische Prozesse stoßen aus diesem Grund auf verbreitetes Interesse [1–3]. Den frühen Übergangsmetallen wurde in diesem Zusammenhang lange verhältnismäßig wenig Aufmerksamkeit geschenkt, nicht zuletzt, weil sich die Arbeiten dort experimentell häufig besonders schwierig gestalten. Speziell bei den Lanthanoiden [1, 4–8] und Actinoiden [1, 9, 10] sind hier jedoch inzwischen die Aktivitäten ebenso gewachsen wie bei den Nachbar-elementen der Titan-gruppe [1, 11–15].

Die für diese Studien verwendeten Ylide waren bisher ausnahmslos einfache Triorganophosphonium-methylide $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$, deren Verhaltensmuster vielfach weitgehend aufgeklärt wurden [1, 4–15]. Um diese Einschränkung zu überwinden, haben wir uns jetzt auch den an den Phosphoratomen *amino*-substituierten Yliden zugewendet, die bisher wenig untersucht waren [16–21]. Über induktive, elektronische oder sterische Effekte von NR_2 -Substituenten waren Abstufungen der Produkteigenschaften zu erwarten, die sich für bestimmte Zwecke vorteilhaft

auswirken konnten. Wir berichten hier über drei neue Ylide dieses Typs und ihre Reaktionen mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, bei denen Komplexverbindungen mit drei verschiedenen Strukturen erhalten wurden [22].

Diethylamino/methylphosphonium-methylide

Zur Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften von Ausgangsmaterialien und Produkten schien es wünschenswert, die Alkylketten an den Aminogruppen der gesuchten Ylide etwas zu verlängern. Es wurde deshalb die Triade $(\text{CH}_3)_n[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_{3-n}\text{P}=\text{CH}_2$ mit $n = 0, 1, 2$ ausgewählt, für die aber die Standardmethoden der Ylid-Synthese nach wie vor [16, 17] anwendbar sind. Aus PCl_3 sind sowohl $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ als auch Cl_2PNEt_2 leicht zugänglich [23, 24]. Letzteres läßt sich zu Me_2PNEt_2 methylieren, und aus MePCl_2 kann über die Behandlung mit HNEt_2 das fehlende $\text{MeP}(\text{NEt}_2)_2$ erhalten werden [25]. Alle drei Diethylamino/methylphosphane (**1a–c**) ergeben bei der Quartärisierung mit Methyljodid die Phosphoniumsalze (**2a–c**), aus denen schließlich durch Umsetzung mit KH in THF die drei Ylide (**3a–c**) entstehen. Schema 1 zeigt eine Übersicht über die Synthesestufen.

Me = Methyl, Et = Ethyl

Schema 1. Übersicht über die Synthesen der Vorstufen **1a–c**.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

Die Phosphane **1a–c** stellen farblose, an der Luft rauchende, destillierbare Flüssigkeiten dar, die wenigstens teilweise schon charakterisiert worden sind [23–27].

Die Quartärsalze **2a–c** sind farblose, pulverige Feststoffe, die mit der Zahl der Aminogruppen stärker hygroskopisch werden. In polaren Solventien sind sie sehr gut löslich. Die NMR-Daten belegen die Stöchiometrie und Struktur der Verbindungen.

Die Ylide **3a–c** werden als farblose, destillierbare Flüssigkeiten isoliert, die an der Luft stark rauchen und sich nach braun verfärben. Die IR-Spektren sind durch eine starke Bande $\nu(\text{P}=\text{C})$ bei $1200 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. In den Massenspektren werden mit hoher Intensität die Molekülionen gefunden. Die NMR-Spektren erlauben die getrennte Registrierung der Signale aller prosthetischen Gruppen. Die sonst für einfache Ylide typischen Protonenaustauschvorgänge $\text{CH}_3\text{--P/CH}_2\text{=P}$ [28] sind demnach hier deutlich verlangsamt.

Die Werte der Kopplungskonstanten zeigen erstaunlich große Abstufungen mit steigender Zahl der NEt_2 -Substituenten, so daß z. B. für **1c** $^1J(\text{P}=\text{C})$ mit 171,1 Hz bereits doppelt so hoch ist wie bei $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit nur 90,5 Hz [29]. Demgegenüber steigt $^1J(\text{P}=\text{C})$ von 56 Hz bei $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ auf

93,8 Hz bei **3b**. Allgemein zeigt sich, daß die Ylid-Funktion viel stärker auf die Substitution reagiert als die Alkylreste, was die Besonderheiten der semi-polaren Bindung verdeutlicht. Einzelheiten sind in Tab. I zusammengestellt. Die Ylide **3a–c** sind insgesamt eine leicht zugängliche, gut zu handhabende und rasch charakterisierbare Gruppe von Liganden.

Zirkonocen-Komplexe von (Diethylamino/methyl)-phosphoniummethyliden

Die Umsetzungen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit dem monofunktionellen Ylid **3c** in Toluol ergaben keine identifizierbaren Produkte. Ein Großteil des Ausgangsmaterials wurde zurückgewonnen.

Mit einem Überschuß des (nach Umylidierung) potentiell difunktionellen Ylids **3b** dagegen lieferte das gleiche Zirkonocendichlorid in Benzol bei 25 °C bei vorsichtiger Reaktionsführung (vgl. Exp. Teil) einen rosafarbenen Zirkonium-Komplex **4**, der aus Benzol kristallisierbar ist. Aus der Reaktionsmischung konnte vorher das Nebenprodukt der Umylidierung, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)^+\text{Cl}^-$, **2b'**, abgetrennt werden. Der Gesamtprozeß läßt sich nach folgender Gleichung beschreiben:

Tab. I. NMR-Spektren der Phosphoniumsalze **2a–c** und der korrespondierenden Ylide **3a–c** (δ in ppm, J in Hz, 25 °C).

Nr. Lösungsmittel	2a CDCl_3	2b CDCl_3	2c CDCl_3	3a C_6D_6	3b C_6D_6	3c C_6D_6
$\delta\text{H}_3\text{C--P}$ ($^2J\text{--HP}$)	1,91 (13,4)	2,20 (13,4)	1,98 (13,6)	1,24 (12,6)	1,23 (12,8)	–
$\delta\text{H}_2\text{C=P}$ ($^2J\text{--HP}$)	–	–	–	0,14 (7,6)	0,13 (11,6)	0,01 (11,8)
$\delta\text{H}_3\text{C--C}$ ($^3J\text{--HH}$)	0,82 (7,0)	1,09 (7,5)	1,02 (7,1)	0,93 (6,9)	1,01 (7,3)	1,06 (7,1)
$\delta\text{H}_2\text{C--N}$ ($^2J\text{--HP}$)	2,55 (12,2)	3,13 (12,0)	2,99 (11,6)	2,94 (10,8)	3,01 (10,6)	3,09 (10,2)
$\delta\text{H}_3\text{C--P}$ ($^1J\text{--CP}$)	11,4 (64,4)	12,64 (83,0)	10,4 (112,3)	16,0 (78,6)	14,9 (93,7)	–
$\delta\text{H}_2\text{C=P}$ ($^1J\text{--CP}$)	–	–	–	1,25 (121,1)	1,1 (141,6)	–1,4 (171,1)
$\delta\text{H}_3\text{C--C}$ ($^3J\text{--CP}$)	12,7 (2,0)	13,1 (2,0)	11,7 (2,9)	15,1 (2,0)	14,6 (2,9)	14,3 (3,2)
$\delta\text{H}_2\text{C--N}$ ($^2J\text{--CP}$)	38,9 (3,0)	39,2 (3,9)	37,6 (3,9)	38,9 (3,7)	39,3 (4,9)	39,9 (4,6)
δP	55,8	60,1	56,9	61,8	58,4	67,2

	C [%] gef. (ber.)	H [%] gef. (ber.)	N [%] gef. (ber.)	Sdp. [°C] (Torr)	d ²⁰ [g · cm ³]
3a C ₇ H ₁₈ NP (147,20)	56,10 (57,12)	12,52 (12,33)	9,29 (9,51)	53 (1)	0,888
3b C ₁₀ H ₂₅ N ₂ P (204,30)	57,69 (58,79)	12,31 (12,33)	13,81 (13,71)	90 (1)	0,900
3c C ₁₃ H ₃₂ N ₃ P (261,39)	61,00 (59,73)	12,71 (12,33)	15,87 (16,07)	83 (0,1)	0,951

Tab. II. Analytische Daten der Ylide **3a–c**.

Die luftempfindliche Verbindung **4** ist diamagnetisch und ergibt übersichtliche, gut zuzuordnende NMR-Spektren. Die beiden CH₂-Gruppen sind nach Maßgabe sowohl des ¹H- als auch des ¹³C-Spektrums nicht äquivalent, wie man dies bei koplanarer Anordnung von Zr und Cl mit den beiden C-Atomen erwarten würde. Diese Ebene sollte den Winkel zwischen den beiden C₅H₅-Ebenen (die NMR-äquivalent sind) halbieren. Im ³¹P-entkoppelten ¹H-Spektrum kollabieren die beiden CH₂-Dubletts zu flächengleichen Singulettsignalen. Die Resonanzen der NEt₂-Gruppen lassen keine Unregelmäßigkeiten erkennen. Das P-Atom ergibt ein einziges Singulett-signal (¹H-entkoppelt).

Die Umsetzung von **3b** mit (C₅H₅)₂ZrCl₂ im Molverhältnis 2:1 in Benzol bei Raumtemperatur führte zusätzlich zu einem völlig anderen Produkt, das sich als Isomeres **5** der Verbindung **4** erwies:

Komplex **5** ist ein luftempfindlicher gelboranger Feststoff, der aus Pentan bei tiefer Temperatur kristallisiert und sich gut in unpolaren Solventien löst. Seine NMR-Spektren weisen die Signale einer P-ständigen Methylgruppe und einer Zr–CH=P-Brücke auf. Insbesondere durch das ¹H-gekoppelte ¹³C-Spektrum ist die Zahl der jeweils gebundenen H-Atome festlegbar. Charakteristisch ist für das CH-Brückenelement die starke Tieffeldverschiebung sowohl des H- als auch des C-Signals (5,90 bzw. 125,14 ppm).

Für **5** existiert in der Literatur bereits ein Vorläufer mit ähnlichen spektroskopischen Daten [13].

Auch eine vergleichbar gebaute Uranverbindung ist bekannt und röntgenographisch gesichert [9, 10], deren Paramagnetismus aber keinen Spektrenvergleich zulässt. Für beide Fälle werden Formelmodelle diskutiert, die sowohl für P···CH als auch für M···CH Mehrfachbindungsanteile vorsehen. Die ³¹P-Resonanz ist für **4** und **5** nur wenig verschieden.

Neben **5** ist in den Reaktionsmischungen auch **4** vorhanden. Es fällt größtenteils mit dem Salz **2b'** aus, kann daraus aber mit Benzol extrahiert werden.

Einige Versuche mit verschiedenen Molverhältnissen der Reaktanden zeigten, daß der Überschuß an **3b** (> 2:1) die Bildung von **4** begünstigt, während bei exakten 2:1-Verhältnissen **5** überwiegt (~85%). Primärprodukt ist in jedem Fall (an der Farbe erkenntlich) das Isomere **5**. Die Behandlung mit weiterem **3b** bewirkt dann die Isomerisierung in die offenbar thermodynamisch stabilere Chelat-Form **4**:

Die extreme Tieffeldverschiebung des ¹H-Signals der Zr···CH···P-Brücke läßt uns vermuten, daß in **5** die Koordinationszahl des Metallatoms bereits über ein agostisches H-Atom erhöht ist [30]. Der Übergang **5**→**4** ist basenkatalysiert (Ylid!) und verläuft wahrscheinlich über eine Deprotonierung der CH₃P-Gruppe [1].

Das Monoamino-ylid **3a** setzt sich mit (C₅H₅)₂ZrCl₂ überraschend nochmals nach einem anderen Schema um. Unter totaler Substitution der

Chloratome bildet sich der Dimer-Komplex **6** neben dem Umylidierungsprodukt $\text{Me}_2\text{PNEt}_2^+\text{Cl}^-$, **2a'**:

Komplex **6** ist ein gelboranger, luftempfindlicher Feststoff, der gut in unpolaren Solventien löslich ist. Die NMR-Spektren sind in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur, für die bezüglich des Dimetallacyclobutan-Rings auch röntgenographisch gesicherte Vorläufer existieren [15]. Die ylidischen C-Atome konnten in den ^{13}C -Spektren lokalisiert werden.

Damit wurden in **4**, **5** und **6** alle Strukturelemente gefunden, die schon früher bei Ylid-Komplexen des Zirkoniums entdeckt worden sind. Da eine Struktur wie in **6** auch mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ aufgebaut wird [15], sind wenigstens teilweise sterische Effekte verantwortlich, wenn mit **3b** und **3c** die Substitution der Halogenatome nur partiell oder gar nicht möglich ist.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Cl_2PNEt_2 [23], $\text{MeP}(\text{NEt}_2)_2$ [25, 26] und $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ [24] sind nach Literaturangaben zugänglich. Me_2PNEt_2 wurde aus ersterem über die Reaktion mit MeMgI hergestellt [25, 27], Ausb. 72%.

(Diethylamino)trimethylphosphonium-iodid (**2a**), Bis(diethylamino)dimethylphosphonium-iodid (**2b**) und Tris(diethylamino)methylphosphonium-iodid (**2c**)

Zu einer Lösung von 0,5 mol des Phosphans **1a** (66,6 g), **1b** (95,1 g) oder **1c** (123,7 g) in 300 ml Diethylether werden bei ca. -50°C 0,55 mol Methyl-iodid (78,1 g) zupipettiert. Anschließend läßt man langsam aufwärmen. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach ca. 2 h abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 126,6 g **2a** (92%), 159,5 g **2b** (96%) bzw. 188,0 g **2c** (97%). Schmp. m. Zers. 205°C (**2a**), Zers. bei 220°C (**2b**); Schmp. 128°C (**2c**).

(Diethylamino)dimethylphosphonium-methylid (**3a**), Bis(diethylamino)methylphosphonium-methylid (**3b**) und Tris(diethylamino)phosphonium-methylid (**3c**)

50 mmol des korrespondierenden Phosphoniumsalzes werden in 150 ml Tetrahydrofuran suspendiert und langsam aus einer Einwurfbirne mit 55 mmol KH (2,21 g) versetzt. Es entwickelt sich Wasserstoffgas. Nach Abklingen der ersten Reaktion wird 10 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Aus dem Filtrat kann das Produkt durch fraktionierte Destillation isoliert werden. Aus 13,76 g **2a** entstehen 4,42 g **3a** (60%), aus 16,61 g **2b** 8,07 g **3b** (79%), und aus 19,47 g **2c** 10,74 g **3c** (82%).

Bis(cyclopentadienyl)chlorozirkonium(IV)-[bis(diethylamino)phosphonium-bis(methylid)] (**4**)

3,83 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (13,1 mmol) werden in 125 ml Pentan suspendiert und im Laufe von 8 h mit einer Lösung von 8,02 g **3b** (39,3 mmol, Überschuß) in 75 ml Pentan versetzt. Anschließend wird 24 h am Rückfluß erhitzt. Der sich bildende rosa bis braun gefärbte Niederschlag wird abgetrennt und mit Benzol mehrfach extrahiert. Man erhält 4,72 g (78,4%) des rosa gefärbten Feststoffs **4**, Schmp. $248\text{--}250^\circ\text{C}$. Der Rückstand der Benzolextraktion besteht aus $\text{Me}_2\text{P}(\text{NEt}_2)_2^+\text{Cl}^-$. (Aus dem ersten Filtrat werden 2,85 g **5** isoliert, s. u.)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{PZr}$ (460,15)

Ber. C 52,20 H 7,45 N 6,09 Cl 7,71,

Gef. C 50,74 H 7,50 N 6,20 Cl 7,75.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0,17$, d, $^2J(\text{PH}) = 10,8$ Hz, 2H, CH_2P ; 0,56, d, $^2J(\text{PH}) = 4,6$, 2H, CH_2P ; 0,83, t, $^3J(\text{HH}) = 7,2$, 12H, CH_3 ; 2,73, dq, $^3J(\text{PH}) = 10,6$, 8H, CH_2N ; 6,08, s, 10H, C_5H_5 . $\{^{31}\text{P}\}$ führt zu CH_2P -Singulett- und CH_2N -Quartettsignalen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -3,1$, d, $^1J(\text{PC}) = 55,7$ Hz, CH_2P ; 2,3, d, $^1J(\text{PC}) = 63,5$, CH_2P ; 14,4, d, $^3J(\text{PC}) = 3,9$, CH_3 ; 37,8, d, $^2J(\text{PC}) = 2,9$, CH_2N ; 110,9, s, C_5H_5 ; $\{^1\text{H}\}$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 57,6$, s $\{^1\text{H}\}$.

Bis(cyclopentadienyl)[bis(diethylamino)methylphosphoniummethylid]chlorozirkonium(IV) (**5**)

Zu einer Suspension von 7,56 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (26,2 mmol) in 70 ml Benzol wird bei 20°C langsam eine Lösung von 10,7 g **3b** (52,5 mmol) in 20 ml Benzol zugetropft. Die zunächst farblose Lösung färbt sich rasch gelb. Nach 5 h Rühren kann von 6,1 g $\text{Me}_2\text{P}(\text{NEt}_2)_2^+\text{Cl}^-$, **2b'** (97%) abfiltriert werden.

Aus dem Filtrat werden nach vorsichtigem Abziehen des Benzols und Kristallisation aus Pentan

10,3 g **5** (85%) gewonnen werden. Gelboranger, stark luftempfindlicher Feststoff; Zers. ab 50 °C.

$C_{20}H_{34}ClN_2PZr$ (460,15)

Ber. C 52,20 H 7,45 N 6,09,
Gef. C 50,97 H 7,68 N 5,64.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 0,98, t, $^3J(HH)$ = 7,1 Hz, 12H, CH_3C ; 1,65, d, $^2J(PH)$ = 12,6, 3H, CH_3P ; 2,83, dq, $^3J(PH)$ = 10,3, 8H, CH_2 ; 5,90, d, $^2J(PH)$ = 14,9, 1H, CH ; 6,15, s, 10H, C_5H_5 . $\{^{31}P\}$ führt zu CH - und CH_3P -Singulets, sowie zum CH_2 -Quartett.

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 14,4, d, $^3J(PC)$ = 2,9 Hz; 16,2, d, $^1J(PC)$ = 93,8, PCH_3 ; 39,2, d, $^2J(PC)$ = 3,9, NCH_2 ; 109,4, s, C_5H_5 ; 125,1, d, $^1J(PC)$ = 52,7, CH . Mit 1H -Kopplung ergaben sich folgende Multiplizitäten und Kopplungen $^1J(CH)$: q, 125; q, 127,5; t, 134,9; d, 170,9; d, 121,1.

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 54,20, s, $\{^1H\}$.

μ, μ' -Bis[diethylaminodimethylphosphoranylidenemethylene]tetrakis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV) (**6**)

Die Reaktion von **3a** mit $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, durchgeführt wie für **4** beschrieben, liefert ein gelboranges, luftempfindliches Produkt, das schwer zu reinigen ist. Der Niederschlag im Reaktionsgemisch kann nach Abfiltrieren von der gelben Lösung als

$Me_3PNEt_2^+Cl^-$, **2a'**, identifiziert werden; Zers. ab 55 °C.

$C_{34}H_{52}N_2P_2Zr_2$ (733,19)

Ber. C 54,20 H 7,39 N 3,95,
Gef. C 52,63 H 7,95 N 4,23.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 0,90, t, $J(HCCH)$ = 7,2, 6H, CH_3C ; 1,14, d, $^2J(PH)$ = 12,0, 6H, CH_3P ; 2,80, dq, $^3J(PH)$ = 10,9, 4H, NCH_2 ; 6,20, s, 10H, C_5H_5 .

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 4,9, d, $^1J(PC)$ = 106,4, $P=C$; 17,1, d, $^1J(PC)$ = 68,4, CH_3P ; 14,4, d, $^3J(PC)$ = 2, CH_3C ; 38,6, d, $^2J(PC)$ = 2,9, CH_2N ; 109,6, s, C_5H_5 ; $\{^1H\}$.

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 29,2, s, $\{^1H\}$.

Das Rohprodukt enthielt nach Maßgabe der Spektren bei einigen Ansätzen noch eine weitere Komponente, vermutlich mit einer zu **5** analogen Struktur.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Hoechst AG, Werk Knapsack. Wir danken weiter den Professoren J. Gilje und R. Cramer von der University of Hawaii at Manoa für zahlreiche wichtige Diskussionen. Diese Kontakte wurden gefördert von der Nato Scientific Affairs Division, Brüssel.

- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95**, 980 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 907 (1983); *ACS Symp. Series* 87 (1981); *Pure Appl. Chem.* **52**, 1057 (1980) und **50**, 19 (1978); *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- [2] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **48**, 1 (1983).
- [3] L. Weber, in F. R. Hartley und S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [4] H. Schumann und S. Hohmann, *Chem.-Ztg.* **100**, 336 (1976).
- [5] L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **15**, 2567 (1976).
- [6] H. Schumann und F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* **235**, 287 (1982); **209**, C 10 (1981).
- [7] H. Schumann, F. W. Reier und M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* **255**, 305 (1983).
- [8] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276.
- [9] R. E. Cramer, R. B. Maynard, I. C. Paw und J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3589 (1981).
- [10] R. E. Cramer, R. B. Maynard und J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **19**, 2564 (1980) und **20**, 2466 (1981); *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5562 (1978).
- [11] H. Schmidbaur, W. Scharf und H.-J. Füller, *Z. Naturforsch.* **32b**, 858 (1977).
- [12] W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **90**, 628 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 601 (1978).
- [13] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse und W. C. Kaska, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1289 (1980).
- [14] K. I. Gell und J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **19**, 3207 (1980).
- [15] G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick und S. Zentz, *Organometallics* **2**, 154 (1983).
- [16] K. Issleib und M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **312**, 135 (1970).
- [17] K. Issleib, M. Lischewski und A. Zschunke, *Org. Magn. Reson.* **5**, 401 (1973).
- [18] R. Appel, U. Baumeister und F. Koch, *Chem. Ber.* **116**, 2275 (1983).
- [19] R. Appel und U. Baumeister, *Z. Naturforsch.* **35b**, 513 (1980).
- [20] Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1980**, 311.
- [21] Y. Yamamoto und Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 43 (1984).
- [22] Diplomarbeit, R. Pichl, Techn. Univ. München 1984.
- [23] K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2681 (1959).
- [24] C. Stuebe und H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 976 (1956).
- [25] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2667 (1963); **47**, 2129 (1964).
- [26] K. A. Petrov, E. E. Nefantsev, T. N. Lysenko und V. P. Erdakov, *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 2377 (1961).
- [27] H.-J. Kleiner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 751 (1974).
- [28] H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).
- [29] H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzwow, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
- [30] M. Brookhart und M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250**, 395 (1983).